

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 56[1981]-36556

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Company, Custom Division
P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-39122

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 56[1981]-36556

Int. Cl.³: C 09 D 11/00
Sequence Nos. for Office Use: 7455-4J
Application No.: Sho 54[1979]-111843
Application Date: September 1, 1979
Publication Date: April 9, 1981
No. of Inventions: 2 (Total of 4 pages)
Examination Request: Not requested

INK COMPOSITION AND TRANSFER MATERIAL

Inventors: Seiichi Yamasaki
3-8-2 Oaza Oyamasakikyoda
Oyamsaki-cho,
Otokuni-gun, Kyoto-fu

Eiji Nakagawa c/o Nissha
Printing Co., Ltd.
Kamiashiso 1-8-8 Baba,
Nagaokakyo-shi

Applicant: Nissha Printing Co., Ltd.
3 Jinikebanai-cho,
Nakagyo-ku, Kyoto

[Attached amendments have been incorporated into
text of translation.]

Claims

1. An ink composition for applying graphics to a synthetic resin molded material having polar radicals, characterized by the fact that it contains an inclusion compound of a cyclodextrin and an organic compound having an NO atomic group.

2. A transfer material for applying graphics to a synthetic resin molded material having polar radicals, characterized by the fact that it contains an inclusion compound of a cyclodextrin and an organic compound having an NO atomic group in the ink layer or the adhesive layer.

Detailed explanation of the invention

The present invention relates to an ink composition and transfer material which improve the adhesive strength with respect to synthetic resin molded material having polar radicals, for example, polyethylene terephthalate molded material, polyamide molded material, etc.

Conventionally, there was a problem of the adhesive property of ink being poor in both direct printing and transfer printing when applying graphics to a synthetic resin molded material having polar radicals. For example, in the polyethylene terephthalate molded material, adhesion of ink was difficult in conventional direct printing. On the other hand, with transfer printing, the adhesive property of the ink improves to some extent when the heating temperature is set to about 200°C during the transfer, but said molded product softens at 170°C or above and whitens due to crystallization at 230°C or above; thus, the

transparency is lost, and its use in commercial containers for drinking water, spices, etc., in which transparency is required was difficult. Also, depending on the type of material, there was a problem of deformation at said heating temperature and losing the product value as a container.

The present invention is what aimed to improve said unfavorable adhesive property with respect to synthetic resin molded materials. The present inventors found, as a result of various research and considerations, that by modifying said molded material with an organic compound having NO atomic group, it is possible to improve the adhesive property of said molded products, and that by making said organic compound into an inclusion compound with a cyclodextrin, it can be included in the ink composition and used as a transfer material. They then realized the present invention.

Namely, the present invention is an ink composition for applying graphics to a synthetic resin molded material having polar radicals, characterized by the fact that it contains an inclusion compound of a cyclodextrin and an organic compound bearing an NO atomic group, and a transfer material for applying graphics to a synthetic resin molded material having polar radicals, characterized by the fact that it contains an inclusion compound of cyclodextrin and an organic compound bearing an NO atomic group in the ink layer or the adhesive layer.

Below, the present invention will be explained in detail.

The ink composition of the present invention is characterized by the fact that it includes an inclusion compound of cyclodextrin and an organic compound bearing an NO atomic group. The organic compound bearing an NO atomic group is an

organic compound bearing a functional group such as a nitrite (-ONO), nitro group (-NO₂), nitroso group (-NO), nitrate (-NO₃), oxime group (-NOH) or nitroxide group (-CN-O), and it is possible to use, for example, benzyl nitrite, octyl nitrite, nitrobenzene, nitrotoluene, nitrochlorobenzene, nitroxylenes, musk xylene, musk ketone, musk ambretto, nitroaniline, nitrophenol, nitrobenzyl alcohol, nitrosobenzene, benzyl nitrite, cyclohexanone oxime, benzaldoxime, acetophenone oxime, etc. The cyclodextrin to be used can be any of the α -, β -, or γ - type. The inclusion compound may be obtained by a conventional manufacturing method, namely, a dissolution method, mixing method, etc. As one example of the manufacturing method, there is the method in which a β -cyclodextrin is dissolved in hot water so as to create a saturated solution, an organic compound having NO atomic group is added in a quantity such that the molar ratio with respect to the β -cyclodextrin is 1:1 to 1:3, and a precipitate is obtained on standing. The pigment, dye and binder used in the ink composition are not restricted.

The transfer material of the present invention is characterized by the fact that an inclusion compound similar to that mentioned above is included in the ink layer or the adhesive layer. When said inclusion compound is included in the adhesive layer, an adhesive layer is formed by using an adhesive containing said inclusion compound in a conventional adhesive resin binder, for example, a vinyl resin, etc. When it is included in the ink layer, a conventional adhesive resin binder is mixed to create an adhesive ink layer, and said inclusion compound is included in this ink layer.

When the ink composition and transfer material of the present invention are used, it is necessary to heat [the system] to a suitable temperature when the ink or the transfer material is brought into contact with the synthetic resin molded material surface or after contact occurs. With such heating, the included organic compound bearing an NO atomic group escapes from its inclusion in the cyclodextrin, functions on said molded material surface, and improves the adhesive property. As a result of the above, it is possible to form graphics with fastness. The heating temperature differs with the organic compound bearing an NO atomic group which is used, but a range of about 100-150°C is suitable. In this temperature range, conventional resin molded material does not change greatly. With respect to the heating method, when graphics are applied on the molded material surface by printing or other methods using the ink composition of the present invention, the molded material applied with the graphics is heated using a hot dryer, infrared heater or another suitable heater. When transfer printing is carried out using the transfer material of the present invention, the effect of improving the adhesion is obtained by heating during the transfer, that is, by carrying out heat transfer; thus, it need not be reheated after the transfer.

The ink composition and transfer material of the present invention are composed as described above, so it is possible to improve the adhesive property of the graphics with respect to the synthetic resin molded material. During transfer printing, it is possible to adhere the graphics at a lower temperature than in conventional heat transfer processes. Consequently, a loss in the transparency of the molded product or the occurrence of

deformations due to heating are not noted. Therefore, needless to say, in addition to being suitable for use in transparent containers for drinking water, spices, cosmetic products, etc., which must be transparent, there is a great value for industrial use, since it can find a wide range of uses for applying graphics to containers, etc.

Below, application examples of the present invention will be explained.

Application Example 1

20 mL distilled water were added to 28 g β -cyclodextrin. The mixture was mixed for 30 min. With continued mixing, 3.0 g nitrobenzene were slowly added to said mixture. The mixture thus obtained was washed in the order of cold water and cold ether, and then dried to obtain a β -cyclodextrin inclusion compound of nitrobenzene. After the application of graphics to a container of polyamide molded material using an ink composition with the following composition containing said inclusion compound, heat was applied for 1 min at 100°C using a hot dryer. As a result, it was possible to form graphics having fastness on said container surface.

Inclusion compound	10 parts
VYHH (product of UCC)	
Vinyl chloride copolymer resin binder	30 parts
Pigment	10 parts
Ethyl acetate	60 parts

Application Example 2

14 g β -cyclodextrin were dissolved in 100 mL hot water at 60°C so as to form a saturated solution. After the addition of 3.7 g musk xylene and agitation for 1 h at a steady temperature of 60°C, the mixture was cooled to room temperature and stored for 3 h. It was filtered and washed with distilled water to obtain a β -cyclodextrin inclusion compound of musk xylene by drying. As a result of having carried out transfer printing on a transparent container made of a cylindrical polyethylene terephthalate molded material under transfer conditions of 180°C and 8 cm/sec using a transfer material which forms a resin composition with the following composition containing said inclusion compound as the adhesive layer, it was possible to form graphics having fastness on the surface of said container. Also, the transparency of the container was not lost at all.

Inclusion compound	10 parts
Vinyl chloride/vinyl acetate copolymer	20 parts
Ethyl acetate	70 parts

Comparative example

As a result of having carried out transfer printing on a container of polyethylene terephthalate molded material under the same transfer conditions as in Application Example 2 using a transfer material having a conventional adhesive layer composed of the following composition, the graphics adhered on the container surface. When a commercially available adhesive tape

was placed on the drawing and then peeled off, the graphics also peeled off easily; thus, it was apparent that the adhesive property of the graphics is unfavorable.

Vinyl chloride/vinyl acetate copolymer	20 parts
Ethyl acetate	80 parts

Application Example 3

58 g β -cyclodextrin were dissolved in 300 mL hot water at 60°C to form a saturated aqueous solution. 7.9 g p-nitrochlorobenzene were added. After 3 h agitation at a maintained temperature of 60°C, it was cooled to room temperature, and then stored for 3 h. The sedimented material was then filtered, washed with distilled water and ether, and dried to obtain a β -cyclodextrin inclusion compound of p-nitrochlorobenzene.

An ink having adhesive property was prepared with the following composition containing said inclusion compound.

Inclusion compound	6 parts
Vinyl chloride/vinyl acetate copolymer (product of Denki Kagaku Kogyo K.K.)	30 parts
Pigment	10 parts
Ethyl acetate	60 parts

When transfer printing was carried out on a cylindrical polyethylene terephthalate blow molded material under the same transfer conditions as in Application Example 2 using a transfer

material formed with a graphics layer using the ink composition thus obtained, transparent and beautiful graphics having fastness were formed.

Application Example 4

An ink having an adhesive property with the following composition containing the same inclusion compound as Application Example 1 was prepared.

Inclusion compound	6 parts
Vinyl chloride copolymer resin (product of UCC Co.)	30 parts
Pigment	10 parts
Ethyl acetate	60 parts

When transfer printing was carried out on a polyethylene terephthalate molded material under the same transfer conditions as in Application Example 2 using a transfer paper formed with a graphics layer using said ink composition, it was possible to form transparent and beautiful graphics having fastness.

10-22 F

AU 142 48104

JA 0036556
APR 1981

38781 D/22 A60 E19 G02 NISH- 01.09.79 NIPPON SHASHIN INSA *J5 6036-556 01.09.79-JP-111843 (09.04.81) C09d-11 Ink compsn. for patterning synthetic resin mouldings - comprises homogeneous mixt. of organic nitroso cpd. and cyclodextrin	A(3-A, 8-E1, 12-W7D) E(10-A3, 10-A5, 10-A18, 10-G3) G(2-A4A) 2 4 2
01.09.79 as 111843 (4pp15) Ink compsn. for printing coloured patterns on a synthetic resin moulding having polar radicals comprises a homogeneous mixt. of (a) organic cpd. (I) having NO gp. and (b) cyclodextrin carrier. Copying material comprises an adhesive layer or an inked layer which is impregnated with (I) and the carrier. (I) is cpd. having nitrite group (or nitro-, nitroso-, nitrate-, oxime- or nitrooxide group) and is e.g. nitrobenzene, musk, xylol or toluidine. Cyclodextrin may be (alpha)-, (beta)- or (gamma)-. Carrier is prepd. e.g. by dissolving (beta)-cyclodextrin in warm water in a saturated state, and then adding nitrobenzene in an equal amt. proportional to the (beta)-cyclodextrin to the resulting warm water. Ink compsn. is used for printing coloured patterns on a transparent container of PET or polyamide.	

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56.—36556

⑤Int. Cl.³
C 09 D 11/00

識別記号

庁内整理番号
7455-4 J

④公開 昭和56年(1981)4月9日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤ インキ組成物及び転写材

崎鏡田 3-8-2

②特 願 昭54-111843

発 明 者 中川英司

②出 願 昭54(1979)9月1日

長岡京市馬場1丁目8番8号日

⑦発明者 山崎成一

①出 願 人 日本写真印刷株式会社

京都府乙訓郡大山崎町大字大山

京都市中京区壬生花井町 3 番地

■ ■ ■

1 発明の名称

インキ風成物及び転写材

2 特許請求の範囲

1. 80原子団を有する有機化合物とレトロロキストリンとの包接化合物を含有することを特徴とする医薬品を有する合成樹脂或混合物への塗付用インキ組成物。

2. 炭素層層又はインキ層に50原子団を有する有機化合物とシタロデキストリンとの包接化合物を含有せしめたことを特徴とする水性基を有する合成樹脂成膜物への塗付用塗布材。

3 発明の詳細な説明

本発明は極性を有する炭素樹脂成型物、例

※組成物及び販賣材に関するものである。

従来、低性を有する合成樹脂成型物の塗付に
關しては、直接印刷、転写印刷を問わずインキの
付着性が乏しいという問題点があつた。例えばガ
リエチレンテレフタレート成型物では通常の直接
印刷によるインキの付着は困難であり、又転写印
刷による場合は転写時の加熱温度を 200°C 程度
とすることによりインキの付着性は多少よくなる
が、該成型物が 170°C 以上で軟化し、 230°C
以上で結晶化して白化するため透明性を損ひ、透
明性が要求されるような、飲料水、調味料等の食
品の容器には適用し難い。又材質の種類によつて
は前記加熱温度で変形して、容器としての商品価
値を損うという問題点があつた。

本発明はこのような合成樹脂成型物に対する密着性の悪さを改良することを目的としたものであり、本発明者は種々の考察、研究の結果このような成型物に対し、 β -O 原子団を有する有機化合物を作用させることにより該成型物の密着性を向上し

得ること及び該有機化合物をシクロアキストリンとの包接化合物にせしめることによりインキ組成物に含有でき、転写材に適用できることを見出し、本発明を完成するに至つたものである。

即ち本発明は、 β -O原子団を有する有機化合物とシクロアキストリンとの包接化合物を含有することを特徴とする極性を有する合成樹脂成型物への塗付用インキ組成物及び塗着層又はインキ層に β -O原子団を有する有機化合物とシクロアキストリンとの包接化合物を含有せしめたことを特徴とする極性を有する合成樹脂成型物への塗付用転写材である。

以下本発明について更に詳しく説明する。

本発明のインキ組成物は β -O原子団を有する有機化合物とシクロアキストリンとの包接化合物を含有することを特徴とする。 β -O原子団を有する有機化合物とは、亜硝酸基($-\text{ONO}$)、ニトロ基($-\text{NO}_2$)、ニトロソ基($-\text{NO}$)、ナイトレート基($-\text{NO}_3$)、オキソム基($-\text{NOB}$)、

(3)

ニトロオキソム基($-\text{ONBO}$)等の官能基を持つ有機化合物を意味し、例えばニトロベンゼン、ムスタキシロール、トルイジン等を用いることができる。使用するシクロアキストリンは α -、 β -、 γ -型のいずれでもよい。包接化合物は通常の製法即ち厚層法又は薄層法により得られるものを用いてもよい。製法の一例としては、 β -シクロアキストリンを湯水に飽和状態になるように溶解した後ニトロベンゼンを β -シクロアキストリンと1:1となる量だけ投入した後放置し、沈殿物を得る方法がある。尚、インキ組成物に用いる顔料、染料、バインダーは限定されない。

本発明の転写材は、塗着層又はインキ層に前記と同様な包接化合物を含有せしめたことを特徴とする。該包接化合物を塗着層に含有せしめる場合は通常の塗着性樹脂バインダー、例えば塩化ビニル樹脂等に該包接化合物を含有せしめた塗着層を用いて塗着層を形成する。インキ層に含有せしめる場合は通常のインキに、通常の塗着性樹

(4)

β -シクロアキストリンを加えて50分間加熱し、ニトロベンゼンと β -シクロアキストリンの包接化合物を得る。この包接化合物を湯水に溶解し、ニトロベンゼンと1:1の割合で混合し、沈殿物を得る。この沈殿物を乾燥し、転写材に用いる。この転写材を用いて、合成樹脂成型物の表面にインキ層を形成する。このインキ層は、通常の塗着性樹脂バインダー、例えば塩化ビニル樹脂等に該包接化合物を含有せしめた塗着層を用いて塗着層を形成する。インキ層に含有せしめる場合は通常のインキに、通常の塗着性樹

実施例2

図バインダーを混練して塗着性を有するインキ層とし、このインキ層中に該包接化合物を含有せしめる。

本発明のインキ組成物及び転写材を使用するにあつては、インキ又は転写材が合成樹脂成型物表面に塗着後、或いは塗着後に適当な温度で加熱する必要がある。何故ならこの加熱によつて、包接されていた β -O原子団を有する有機化合物がシクロアキストリンによる包接状態から脱し、該成型物表面に作用し、塗着性を向上せしめるからである。以上の結果、簡単な図例を形成することができる。加熱温度は使用する β -O原子団を有する有機化合物によつて多少異なるが、約100℃～150℃の範囲が適している。尚この温度範囲では通常の樹脂成型物が大きな変形を伴ふことは殆ど考えられない。加熱方法について述べると、本発明のインキ組成物を用いて印刷その他の方法により該成型物表面に塗付する場合は、通常の乾燥機、赤外線ヒーターその他の適当な加熱装置を用い

(5)

て塗付された該成型物を加熱する。本発明の転写材を用いて転写印刷を行う場合は、転写時に加熱すること即ち加熱転写することにより塗着性向上の効果をえられるから、転写後再び加熱する必要はない。

本発明のインキ組成物及び転写材は以上のような構成からなるから、極性を有する合成樹脂成型物に対する図例の塗着性を向上せしめることができ、又転写印刷を行う場合は、通常の加熱転写に比べて低い温度で図例を塗着せしめることができる。従つて加熱によつて該成型物の透明性が損なわれたり、変形が生じたりすることがない。故に透明性を必要とする飲料水、調味料、化粧品等の透明容器に利用するのに好適であるのは言うまでもなく、その他広範囲に容器等の塗付に際して使用できるから産業上の利用価値の大きいものである。

以下本発明の実施例について説明する。

実施例1

下記の組成よりなる透明樹脂を用いて実施例2と同様のシクロアキストリン包接化合物を形成し、透明樹脂の表面にインキ層を形成する。このインキ層は、通常の塗着性樹脂バインダー、例えば塩化ビニル樹脂等に該包接化合物を含有せしめた塗着層を用いて塗着層を形成する。インキ層に含有せしめる場合は通常のインキに、通常の塗着性樹

塩化ビニル
酢酸エチル

特許出願人

日本

(6)

(9)

5556(2)

ニトロベンゼン、
ることが
X-β-
は通常の
るものを
シタロア
に溶解し
トリンと
成炭物を
ている炭素、

ノキ層に前
とを特徴
せしめる
例えば塩化
した炭素
層に含有
の炭素性炭

β-シタロアキャストリン28gに蒸留水20mlを加えて30分間攪拌した。該炭素物にニトロベンゼン30gを加えながら攪拌を行い、その後乾燥せしめた。このようにして得られた炭素物を冷水、酢酸エチルで順次洗浄し、しかる炭素乾燥せしめ、ニトロベンゼンのβ-シタロアキャストリン包炭化合物が得られた。この包炭化合物を含有する下記の組成のインキ組成物を用いてポリエチレン成炭物の容器に塗付した後、炭素乾燥機で100℃で1分間の加熱を施した結果、該容器表面に堅牢な図柄を形成することができた。

包炭化合物	10部
V I B B (UCC社製)塩化ビニル系	
バインダー	30部
顔料	10部
酢酸エチル	60部

実施例2

下記の組成よりなる通常の炭素組成物を有する炭素材を用いて実施例2と同じ炭素条件でポリエチレン成炭物の容器に炭素印刷を行った結果、容器表面に一応図柄は付着したが、市販の炭素テープを図柄の上に設置し剥離すると図柄も容易に剥離し、図柄の密着性が不良であることが明らかになった。

塩化酢酸ビニル	20部
酢酸エチル	80部

特許出願人

日本写真印刷株式会社

(7)

特開昭56-36556(3)

β-シタロアキャストリン14gを60℃の蒸留水100mlに飽和炭素となるように溶解した。次にムスタキシロール37gを加え60℃に保持した状態で1時間攪拌した後室温まで冷し3時間放置した。しかる炭素^{JP}通過し、蒸留水で洗浄後乾燥せしめることによりムスタキシロールのβ-シタロアキャストリン包炭化合物が得られた。この包炭化合物を含有する下記の組成の炭素組成物を炭素組成物とする炭素材を用いて、180℃、800/secの炭素条件で円筒型ポリエチレンテレフタレート成炭物の透明容器に炭素印刷を行った結果、該容器表面に堅牢な図柄を形成することができた。又容器の透明性は全く損われることがなかった。

包炭化合物	10部
塩化酢酸ビニル	20部
酢酸エチル	70部

比較例

手 続 補 正 書 (自発)

昭和55年 3月19日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

昭和54年特許第111843号

2 発明の名称

インキ組成物及び炭素材

3 補正をする者

特許出願人

〒604 京都市中京区壬生花井町3番地
日本写真印刷株式会社
代表者 鈴木 正 三

4 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5 補正の内容

(1) 明細書第3頁17行目「炭素組成物」とあるのを「炭素組成物」に補正します。

(2) 明細書第3頁18行～19行目「ナイロントレータ基」

(1)

とあるのを「硝酸塩」に補正します。

(3) 明細書第4頁第1行～第3行を次のように補正します。

「ニトリルオキシド基(-CH₂N₂)等の官能基を持つ有機化合物を意味し、例えば亜硝酸ベンジル、亜硝酸オクタール、ニトロベンゼン、ニトロトルエン、ニトロクロロベンゼン、ニトロキシレン、ムスクキシロール、ムスクゲトン、ムスクアンブレット、ニトロアニリン、ニトロフェノール、ニトロベンジルアルコール、ニトロソベンゼン、硝酸ベンジル、シクロヘキサンジオキシム、ベンゾアルドオキシム、アセトフェノンオキシム等を用いることが」

(4) 明細書第4頁第9行目「ニトロベンゼをβ-シクロデキストリンと」とあるのを「NO 原子団を有する有機化合物をβ-シクロデキストリンとモル比にして」に補正します。

(5) 明細書第4頁第10行目「1:1」とあるのを「1:1～3、」に補正します。

(2)

β-シクロデキストリン58gを60℃の温水300ccに溶解し、飽和水溶液とした。次にパラニトロクロロベンゼン7.9gを加え60℃に保温した状態で3時間攪拌した後、室温まで冷し3時間放置した。しかる後沈殿物を濾過し、蒸留水及びエーテルで洗浄した後、乾燥しパラニトロクロロベンゼンのβ-シクロデキストリン包接化合物を得た。

この包接化合物を含有する下記の組成の接着性を有するインキを調合した。

包接化合物	6 部
塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体	30 部

(電気化学社製)

顔料	10 部
酢酸エチル	60 部

このようにして得られたインキ組成物を用いて図柄層が形成された転写紙を用いて実施例2と同じ転写条件でポリエチレンテレフタレート成型物に転写印刷を行うと透明で美麗かつ図柄な図柄を形成することができた。

(4)

(6) 明細書第4頁第16行～第17行目「塩化ビニル樹脂」とあるのを「ビニル系樹脂」に補正します。

(7) 明細書第6頁第7行「粘性を有する」とあるのを削除します。

(8) 明細書第7頁第3行～第4行目「その後乾燥せしめた」とあるのを削除します。

(9) 明細書第7頁第13行目「塩化ビニル系」とあるのを「塩化ビニル系共重合体樹脂」に補正します。

(10) 明細書第8頁第15行目「塩化酢酸ビニル」とあるのを「塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体」に補正します。

(11) 明細書第9頁第8行目「塩化酢酸ビニル」とあるのを「塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体」に補正します。

(12) 明細書第9頁第9行目に就いて、第10行目より以下の内容を追加します。

実施例3

(3)

実施例4

実施例1と同様の包接化合物を含有する下記の組成の接着性を有するインキを調合した。

包接化合物	6 部
塩化ビニル系共重合体樹脂 (UCC社製)	30 部
顔料	10 部
酢酸エチル	60 部

このインキ組成物を用いて図柄層が形成された転写紙を用いて実施例2と同じ転写条件でポリエチレンテレフタレート成型物に転写印刷を行うと、透明で美麗かつ図柄な図柄を形成することができた。

以 上

(5)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-36556

⑮ Int. Cl.³
C 09 D 11/00

識別記号

庁内整理番号
7455-4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)4月9日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ インキ組成物及び転写材

崎鏡田 3-8-2

① 特 願 昭54-111843

② 発 明 者 中川英司

③ 出 願 昭54(1979)9月1日

長岡京市馬場1丁目8番8号日
本写真印刷株式会社神足寮

④ 発 明 者 山崎成一

⑤ 出 願 人 日本写真印刷株式会社

京都府乙訓郡大山崎町大字大山

京都市中京区壬生花井町3番地

明 細 書

1 発明の名称

インキ組成物及び転写材

2 特許請求の範囲

1. 珪素原子団を有する有機化合物とレクロゲン
キストリンとの包接化合物を含有することを特徴
とする珪性基を有する合成樹脂成型物への給付用
インキ組成物。

2. 接着層又はインキ層に珪素原子団を有す
る有機化合物とレクロゲンキストリンとの包接化
合物を含有せしめたことを特徴とする珪性基を有
する合成樹脂成型物への給付用転写材。

3 発明の詳細な説明

本発明は珪性基を有する合成樹脂成型物、例
えばポリエチレンテレフタレート成型物、ポリ
プロピレン成型物等に対する密着性を向上せしめたイン

キ組成物及び転写材に関するものである。

従来、珪性基を有する合成樹脂成型物の給付に
関しては、直接印刷、転写印刷を問わずインキの
密着性が乏しいという問題点があつた。例えばポ
リエチレンテレフタレート成型物では通常の直接
印刷によるインキの付着は困難であり、又転写印
刷による場合は転写時の加熱温度を200℃程度
とすることによりインキの付着性は多少よくなる
が、該成型物が170℃以上で軟化し、230℃
以上で結晶化して白化するため透明性を損い、透
明性が要求されるような、飲料水、調味料等の
製品の容器には適用し難い。又材質の種類によつて
は前記加熱温度で変形して、容器としての商品価
値を損うという問題点があつた。

本発明はこのような合成樹脂成型物に対する密
着性の悪さを改良することを目的としたものであ
り、本発明者は種々の考察、研究の結果このよう
な成型物に対し珪素原子団を有する有機化合物を
作用させることにより該成型物の密着性を向上し

(1)

(2)

得ること及び該有機化合物をシクロデキストリンとの包接化合物にせしめることによりインキ組成物に含有でき、版写材に適用できることを見出し、本発明を完成するに至つたものである。

即ち本発明は、H₂O分子団を有する有機化合物とシクロデキストリンとの包接化合物を含有することを特徴とする版性基を有する合成樹脂成型物への塗付用インキ組成物及び接着剤層又はインキ層にH₂O分子団を有する有機化合物とシクロデキストリンとの包接化合物を含有せしめたことを特徴とする版性基を有する合成樹脂成型物への塗付用版写材である。

以下本発明について更に詳しく説明する。

本発明のインキ組成物はH₂O分子団を有する有機化合物とシクロデキストリンとの包接化合物を含有することを特徴とする。H₂O分子団を有する有機化合物とは、亜硝酸基(-ONO₂)、ニトロ基(-NO₂)、ニトロソ基(-NO)、ナイトレート基(-NO₃)、オキシム基(-NOB)。

(3)

版バインダーを保護して接着性を有するインキ層とし、このインキ層中に該包接化合物を含有せしめる。

本発明のインキ組成物及び版写材を使用するにあつては、インキ又は版写材が合成樹脂成型物表面に接する際、或いは接した後、適当な温度で加熱する必要がある。何故ならこの加熱によつて、包接されていたH₂O分子団を有する有機化合物がシクロデキストリンによる包接状態から脱し、該成型物表面に作用し、接着性を向上せしめるからである。以上の結果、扁平な図柄を形成することができる。加熱温度は使用するH₂O分子団を有する有機化合物によつて多少異なるが、約100℃～150℃の範囲が適している。尚この温度範囲では通常の樹脂成型物が大きな変化を被ることは殆ど考えられない。加熱方法について述べると、本発明のインキ組成物を用いて印刷その他の方法により該成型物表面に塗付する場合は、電熱乾燥機、赤外線ヒーターその他適当な加熱装置を用い

(5)

ニトロオキシド基(-ONO)等の官能基を持つ有機化合物を意味し、例えばニトロベンゼン、ムスタカシロール、トルイレン等を用いることができる。使用するシクロデキストリンはα-, β-, γ-, 型のいずれでもよい。包接化合物は通常の製法即ち溶解法又は浸漬法により得られるものを用いてもよい。製法の一例としては、β-シクロデキストリンを温水に飽和状態になるように溶解した後ニトロベンゼンをβ-シクロデキストリンと1:1となる量だけ投入した後放置し、沈降物を得る方法がある。尚、インキ組成物に用いる顔料、染料、バインダーは限定されない。

本発明の版写材は、接着剤層又はインキ層に前記と同様な包接化合物を含有せしめたことを特徴とする。該包接化合物を接着剤層に含有せしめる場合は通常の接着性樹脂バインダー、例えば塩化ビニル樹脂等に該包接化合物を含有せしめた接着剤層を用いて接着剤層を形成する。インキ層に含有せしめる場合は通常のインキに、通常の接着性樹

(4)

て塗付された該成型物を加熱する。本発明の版写材を用いて版写印刷を行う場合は、版写時に加熱すること即ち加熱版写することにより接着性向上の効果を得られるから、版写後再び加熱する必要はない。

本発明のインキ組成物及び版写材は以上のような構成からなるから、版性を有する合成樹脂成型物に対する図柄の密着性を向上せしめることができ、又版写印刷を行う場合は、通常の加熱版写に比べて低い温度で図柄を密着せしめることができる。従つて加熱によつて該成型物の透明性が損われたり、変形が生じたりすることがない。故に透明性を必要とする飲料水、調味料、化粧品等の透明容器に利用するのに好適であるのは言うまでもなく、その他広範囲に容器等の塗付に際して使用できるから産業上の利用価値の大きいものである。

以下本発明の実施例について説明する。

実施例1

(6)

β -シクロデkastリン28gに蒸留水20mlを加えて30分間攪拌した。該混合物にニトロベンゼン30gを徐々に加えながら攪拌を行い、その後乾燥せしめた。このようにして得られた混合物を冷水、冷エーテルで順次洗浄し、しかる後乾燥せしめ、ニトロベンゼンの β -シクロデkastリン包接化合物が得られた。この包接化合物を含有する下記の組成のインキ組成物を用いてポリエチレン容器の容器に塗付した後、紫外線照射で100℃で1分間の加熱を施した結果、該容器表面に極率な図柄を形成することができた。

包接化合物	10 部
VYB H (UCC社製) 塩化ビニル系	
バインダー	30 部
顔料	10 部
酢酸エチル	60 部

実施例 2

(7)

下記の組成よりなる通常の接着剤層を有する転写材を用いて実施例2と同じ転写条件でポリエチレンテレフタレート成型物の容器に転写印刷を行った結果、容器表面に一応図柄は付着したが、市販の接着テープを図柄の上に設置し剝離すると図柄も容易に剝離し、図柄の密着性が不良であることが明らかになった。

塩化酢酸ビニル	20 部
酢酸エチル	80 部

特許出願人

日本写真印刷株式会社

(9)

β -シクロデkastリン14gを40℃の蒸気100mlに飽和状態となるように溶解した。次にムスタキシロール37gを加え40℃に維持した状態で1時間攪拌した後室温まで冷し3時間放置した。しかる後^{JP}通過し、蒸留水で洗浄後乾燥せしめることによりムスタキシロールの β -シクロデkastリン包接化合物が得られた。この包接化合物を含有する下記の組成の樹脂組成物を接着剤層とする転写材を用いて、180℃、8cm/secの転写条件で円筒型ポリエチレンテレフタレート成型物の透明容器に転写印刷を行った結果、該容器表面に極率な図柄を形成することができた。又容器の透明性は全く損われることがなかった。

包接化合物	10 部
塩化酢酸ビニル	20 部
酢酸エチル	70 部

比較例

(8)

手 続 補 正 書 (自発)

昭和55年 3月19日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

昭和54年特許第111843号

2 発明の名称

インキ組成物及び転写材

3 補正をする者

特許出願人

〒604 京都市中京区壬佐花井町3番地
ニシキインキ
日本写真印刷株式会社
代表者 鈴木 正 三

4 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5 補正の内容

(1) 明細書第3頁17行目「重鎖酸基」とあるのを「重鎖酸基」に補正します。

(2) 明細書第3頁18行～19行目「ナイトレート基」

(1)

とあるのを「硝酸塩」に補正します。

(3) 明細書第4頁第1行～第3行を次のように補正します。

「ニトリルオキシド基(-CN→O)等の官能基を持つ有機化合物を意味し、例えば亜硝酸ベンジル、亜硝酸オクタール、ニトロベンゼン、ニトロトルエン、ニトロクロロベンゼン、ニトロキシレン、ムスタキシロール、ムスクアクトン、ムスクアングレット、ニトロアニリン、ニトロフェノール、ニトロベンジルアルコール、ニトロソベンゼン、硝酸ベンジル、シクロヘキサノンオキシム、ベンゾアルドオキシム、アセトフェノンオキシム等を用いることが」

(4) 明細書第4頁第9行目「ニトロベンゼをβ-シクロデキストリン」とあるのを「N O 原子団を有する有機化合物をβ-シクロデキストリンとモル比にして」に補正します。

(5) 明細書第4頁第10行目「1:1」とあるのを「1:1～3、」に補正します。

(2)

β-シクロデキストリン58gを60℃の温水300gに溶解し、飽和水溶液とした。次にパラニトロクロロベンゼン7.9gを加え60℃に保温した状態で3時間攪拌した後、室温まで冷し3時間放置した。しかる後沈殿物を濾過し、蒸留水及びエーテルで洗浄した後、乾燥しパラニトロクロロベンゼンのβ-シクロデキストリン包接化合物を得た。

この包接化合物を含有する下記の組成の接着性を有するインキを調合した。

包接化合物	6 部
塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体	30 部
(電気化学社製)	
顔料	10 部
酢酸エチル	60 部

このようにして得られたインキ組成物を用いて図柄層が形成された転写材を用いて実施例2と同じ転写条件で円筒型ポリエチレンテレフタレートブロー成型物に転写印刷を行うと透明で美麗かつ堅牢な図柄を形成することができた。

(4)

(6) 明細書第4頁第16行～第17行目「塩化ビニル樹脂」とあるのを「ビニル系樹脂」に補正します。

(7) 明細書第6頁第7行「粘性を有する」とあるのを削除します。

(8) 明細書第7頁第3行～第4行目「その後乾燥せしめた」とあるのを削除します。

(9) 明細書第7頁第13行目「塩化ビニル系」とあるのを「塩化ビニル系共重合体樹脂」に補正します。

(10) 明細書第8頁第15行目「塩化酢酸ビニル」とあるのを「塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体」に補正します。

(11) 明細書第9頁第8行目「塩化酢酸ビニル」とあるのを「塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体」に補正します。

(12) 明細書第9頁第9行目に続いて、第10行目より以下の内容を追加します。

実施例3

(3)

実施例4

実施例1と同様の包接化合物を含有する下記の組成の接着性を有するインキを調合した。

包接化合物	6 部
塩化ビニル系共重合体樹脂 (UCC社製)	30 部
顔料	10 部
酢酸エチル	60 部

このインキ組成物を用いて図柄層が形成された転写紙を用いて実施例2と同じ転写条件でポリエチレンテレフタレート成型物に転写印刷を行うと、透明で美麗かつ堅牢な図柄を形成することができた。

以 上

(5)

10F-22 F

AU 142 48104

JA 0036556

APR 1981

<p>38781 D/22 A60 E19 G02 NISH-01.09.79 NIPPON SHASHIN INSA *J5 6075-556 01.09.79 JP-111843 (09.04.81) C00d-11 Ink compsn. for patterning synthetic resin mouldings - comprises homogeneous mixt. of organic nitroso cpd. and cyclodextrin</p>	<p>A(3-A, 8-E1, 12-W7D) E(10-A3, 10-A5, 10-A18, 10-G3) G(2-A4A) 2 * 2</p>
<p>01.09.79 as 111843 (4pp15) Ink compsn. for printing coloured patterns on a synthetic resin moulding having polar radicals comprises a homogeneous mixt. of (a) organic cpd. (I) having NO gp. and (b) cyclodextrin carrier. Copying material comprises an adhesive layer or an inked layer which is impregnated with (I) and the carrier. (I) is cpd. having nitrite group (or nitro-, nitroso-, nitrate-, oxime- or nitrooxide group) and is e.g. nitrobenzene, musk, xylol or toluidine. Cyclodextrin may be (alpha)-, (beta)- or (gamma)-. Carrier is prepd. e.g. by dissolving (beta)-cyclodextrin in warm water in a saturated state, and then adding nitrobenzene in an equal amt. proportional to the (beta)-cyclodextrin to the resulting warm water. Ink compsn. is used for printing colourised patterns on a transparent container of PET or polyamide.</p>	